

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-86938

(P2002-86938A)

(43) 公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)		
B 4 1 M	5/40	B 4 1 M	5/26	B	2 H 1 1 1
	5/26			Q	
	5/30			K	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-281852(P2000-281852)

(22) 出願日 平成12年9月18日 (2000.9.18)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 小沼 太朗

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H111 AA01 AA04 AA12 AA26 AA35

BA03 BA09 BA33 BA53 BA61

BA71 BA74 BA78

(54) 【発明の名称】 レーザー熱転写フィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、有機顔料では再現出来ない特色を、印刷同等の質感で再現することのできる、高感度でかつ高画質なレーザー熱転写フィルムを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも支持体、光熱変換層及びインク層からなるレーザー熱転写フィルムにおいて、該インク層が少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有し、350~650nmにおける平均透過率が70%以下であり、かつL*値が60以上であることを特徴とするレーザー熱転写フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも支持体、光熱変換層及びインク層からなるレーザー熱転写フィルムにおいて、該インク層が少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有し、350～650nmにおける平均透過率が70%以下であり、かつL*値が60以上であることを特徴とするレーザー熱転写フィルム。

【請求項2】 少なくとも支持体、光熱変換層及びインク層からなるレーザー熱転写フィルムにおいて、該インク層が少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有し、該インク層の10質量%以上が熱可塑性樹脂であり、かつ該インク層の密度が1.2～4kg/Lであることを特徴とするレーザー熱転写フィルム。

【請求項3】 前記インク層が、密度2.0kg/L以上の顔料を20質量%以上含有し、かつ熱可塑性樹脂の比率が77質量%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザー熱転写フィルム。

【請求項4】 前記顔料が、チタン化合物、アルミ化合物、鉛化合物、銀化合物、モリブデン化合物、鉄化合物、銅化合物及び亜鉛化合物からなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【請求項5】 前記インク層が、融点または軟化点が140℃以下の熱可塑性樹脂を8～55質量%含有し、かつ融点または軟化点が150℃以上の熱可塑性樹脂を2.0質量%以上含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【請求項6】 前記顔料の分散平均粒径が、2.0μm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【請求項7】 前記インク層の膜厚が、2.0μm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【請求項8】 前記インク層の質量が、0.8g/m²以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【請求項9】 前記インク層の350～650nmにおける平均透過濃度が、0.8以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光を用いて高精細の画像を得る、いわゆるヒートモードレーザー記録方法に利用されるレーザー熱転写フィルムに関するものであり、更に詳しくは、DDCP（ダイレクト・デジタル・カラー・ブルーフ）における、白色、銀、金などの特別色（以降、特色ともいう）の再現を可能とするレーザー熱転写フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、グラフィックアーツの分野においては、CTP（コンピューター・トゥ・プレート）の導入に伴い、デジタルデータを直接入力することにより、印刷同等の出力を得ることができるデジタルカラーブルーフとして、レーザー光を用いて高精細画像を出力するDDCPが提案されている。中でも、印刷と同様の顔料を用いたレーザー熱転写型記録方式が、印刷本紙への印刷と同等の色調が得られる点、校正が可能な点、網点を再現出来る点等から高精度のブルーフとして注目されている。

【0003】印刷に用いられる色としては、通常、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のプロセスカラーが必要であり、レーザー熱転写記録方式においても、これらのプロセスカラーと同じ顔料を用いたものが開発されている。

【0004】一方、印刷においては、上記4色だけではなく、特色と呼ばれる色についても、DDCPでの再現色として必要とされている。例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの混色によって再現可能な中間色や、上記4色の混合のみでは表現できない有機顔料や無機顔料を使用する色、また、金、銀、白色など金属光沢を持たせる、隠蔽性を持たせるなど、無機顔料によってのみ再現することができる色等の忠実な再現が求められている。

【0005】上記特色のうち、4色を用いて再現出来る中間色やそれ以外の有機顔料を用いた色は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック等と同様に顔料を分散、配合、インク層に含有させることで、容易に特色を再現出来る。

【0006】しかしながら、無機顔料を用いることでのみ、再現できる特色については、その再現に際しては、様々の繊細な条件設定が必要とされ、未だ十分な感度や満足する画像品質が得られていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機顔料では再現出来ない特色を、印刷同等の質感で再現することのできる高画質なレーザー熱転写フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、無機顔料を使用しなければ再現できない特色に対し、インク層の構成を、従来のプロセスカラーとは異なる設計とすることで上記問題を解決するに至った。すなわち、本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

【0009】1. 少なくとも支持体、光熱変換層及びインク層からなるレーザー熱転写フィルムにおいて、該インク層が少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有し、350～650nmにおける平均透過率が70%以下であり、かつL*値が60以上であることを特徴とするレーザー熱転写フィルム。

【0010】2. 少なくとも支持体、光熱変換層及びインク層からなるレーザー熱転写フィルムにおいて、該インク層が少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有し、該インク層の10質量%以上が熱可塑性樹脂であり、かつ該インク層の密度が1.2~4kg/Lであることを特徴とするレーザー熱転写フィルム。

【0011】3. 前記インク層が、密度2.0kg/L以上の顔料を20質量%以上含有し、かつ熱可塑性樹脂の比率が77質量%以下であることを特徴とする前記1または2項に記載のレーザー熱転写フィルム。

【0012】4. 前記顔料が、チタン化合物、アルミ化合物、鉛化合物、銀化合物、モリブデン化合物、鉄化合物、銅化合物及び亜鉛化合物からなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする前記1~3項のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【0013】5. 前記インク層が、融点または軟化点が140℃以下の熱可塑性樹脂を8~55質量%含有し、かつ融点または軟化点が150℃以上の熱可塑性樹脂を2.0質量%以上含有することを特徴とする前記1~3項のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【0014】6. 前記顔料の分散平均粒径が、2.0μm以下であることを特徴とする前記1~3項のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【0015】7. 前記インク層の膜厚が、2.0μm以下であることを特徴とする前記1~3項のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【0016】8. 前記インク層の質量が、0.8g/m²以上であることを特徴とする前記1~3項のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【0017】9. 前記インク層の350~650nmにおける平均透過濃度が、0.8以下であることを特徴とする前記1~3項のいずれか1項記載のレーザー熱転写フィルム。

【0018】本発明のレーザー熱転写フィルムは、少なくとも光熱変換機能およびインク（色材）転写機能を有するフィルムであり、必要に応じて光熱変換層と支持体との間に易接着層、光熱変換層とインク層との間に中間層を、また必要に応じてこれらと反対の面側にバックコート層を設けることができる。

【0019】以下、本発明のレーザー熱転写フィルムに係るインク層について説明する。本発明に係るインク層は、少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有していることが特徴である。レーザー熱転写法において、インク層は加熱により溶融又は軟化して、着色剤と熱可塑性バインダー等を含有する層ごと転写可能である層であり、完全な溶融状態で転写しなくてもよい。

【0020】請求項1に係る発明では、インク層が少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び顔料を含有し、350~650nmにおける平均透過率が70%以下であり、かつL*値が60以上であることを特徴とする。インク層

の350~650nmにおける平均透過率及びL*値を本発明の条件範囲に設定することにより、特色の良好な色再現性を達成できると共に、良好な画像品質を得ることができる。更に、より良好な色再現性を得るためには、インク層の350~650nmにおける平均透過率が44~60%の範囲とすることが好ましく、また、L*値は70以上であることが好ましい。

【0021】本発明でいう平均透過率（T%）とは、350~650nmの波長領域の透過率を平均化したものであり、以下の方法により求めることができる。

【0022】25μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に、インク層塗布液を乾燥質量として2.0g/m²塗設した試料を作製し、例えば、日立社製のHITACHI U-3000/3300型自己分光光度計を用いて透過率を測定し、350~650の波長領域での透過率を平均化することにより求めることができる。

【0023】また、本発明でいうL*値とは、CIE LAB空間におけるL*値であり、L*値は、例えば、JIS Z 8722-1982"物体色の測定方法"に従って測定を行い、3刺激値X、Y、Zを求めた上で、JIS Z 8729-1980" L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系による物体色の表示方法"によりL*を求めることができる。以下に、具体的な測定方法の一例を説明する。

【0024】25μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に、インク層塗布液を乾燥質量として2.0g/m²塗設した試料を作製し、例えば、グレッタ社製のGRETAG SPM100-IIを用いて、D50、2°視野の条件下で、ブラックバックリング上に試料を置き、インク層のL*を測定して求めることができる。

【0025】請求項4に係る発明では、顔料としてチタン化合物、アルミニウム化合物、鉛化合物、銀化合物、モリブデン化合物、鉄化合物、銅化合物及び亜鉛化合物からなる群より選ばれた化合物であることが特徴であるが、本発明で用いることのできる顔料としては、無機顔料であることが好ましく、例えば、酸化鉄（Fe₂O₃）、鉛白（2PbCO₃・Pb（OH）₂）、鉛丹（Pb₃O₄）、黄鉛（PbCrO₄）、銀朱（HgS）、群青（Na₆Al₆Si₆O₂₄S₄）、酸化コバルト（CoOまたはCo₃O₄）、二酸化チタン（TiO₂）、二酸化チタン被覆雲母（TiO₂/K₂O・3Al₂O₃・6SiO₂・2H₂O）、ストロンチウムクロメイト（SrCrO₄）、チタニウム・イエロー（ニッケルイエロー、クロムイエロー）、鉄黒（Fe₃O₄）、モリブデン赤（PbCrO₄・nPbMoO₄・mPbSO₄・xAl（OH）₃）、モリブデンホワイト（ZnMoO₄・ZnOまたはCaZnMoO₄・CaCO₃）、リトボン（BaSO₄+ZnS）カドミウム赤（CdS・nCdSe）、ブロンズ粉（銅と亜鉛の合金）、アルミニウム粉等を挙げることができる。特に、白、銀、金等

の特色再現に対し好ましい顔料としては、それぞれ二酸化チタン、アルミニウム粉、ブロンズ粉である。また、金などの再現に関しては、アルミニウム粉に黄色や赤色の有機顔料もしくは無機顔料を添加することも可能である。

【0026】請求項3に係る発明では、 2 kg/L 以上の密度を有する顔料を用いることが特徴の1つであり、この条件の顔料を用いることにより、好ましい特色再現を実現することができ、更に好ましくは 2.5 kg/L 以上の密度を有する顔料である。

【0027】また、請求項6に係る発明では、顔料の分散平均粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特徴である。金属光沢を再現する場合は、顔料の分散平均粒径が大きいほど光沢感を生じるが、金属光沢を必要としない白色などの顔料においては、レーザー熱転写性及び画像品質の観点から、分散平均粒径を $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。分散平均粒径が大きいと、受像面との密着性が損なわれ、感度が低下する。白色顔料としては、酸化チタンがもっとも好ましく、特には、分散平均粒径を $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ とすることで最大の隠蔽力を生じる。

【0028】請求項2に係る発明では、インク層の密度が $1.2\sim 4.0\text{ kg/L}$ であることが1つの特徴である。インク層の密度が、 1.2 kg/L 未満であると特色としての良好な色再現性を得ることが難しく、 4.0 kg/L より高いと良好な熱転写性能を得ることが困難となり、従って、良好な色再現性及び熱転写性能を得るためには $1.2\sim 4.0\text{ kg/L}$ とすることが好ましく、更に充分な色再現性及び熱転写性能を得るには、インク層の密度が $1.5\sim 3.3\text{ kg/L}$ であることが好ましい。

【0029】本発明のインク層では、バインダーとして、熱可塑性樹脂を用いることが、特徴の1つであり、更に、請求項2に係る発明では、熱可塑性樹脂を10質量%以上含有することが特徴の1つであり、請求項3に係る発明では、熱可塑性樹脂を77質量%以下含有することが特徴の1つであり、また請求項5に係る発明では、融点または軟化点が 140°C 以下の可塑性樹脂を8～55質量%含有し、かつ 150°C 以上の熱可塑性樹脂を2質量%以上含有することが特徴である。インク層の構成を、本発明の条件にすることにより、良好な熱転写性、細線再現性及びベタ画像品質を有するレーザー熱転写フィルムを得ることができる。更に充分な熱転写性、細線再現性を得るためには、熱可塑性樹脂の軟化点を出来るだけ低くすることが好ましく、好ましくは $40\sim 120^\circ\text{C}$ であり、更に好ましくは、 T_g が $40\sim 60^\circ\text{C}$ である。また、更に感度を向上させるために、各種可塑剤、熱溶剤などの添加も可能である。また、更に良好なベタ画像品質を得るためには、融点或いは軟化点が 150°C 以上の熱可塑性樹脂を5～12質量%含有すること

が好ましい。

【0030】本発明でいう軟化点とは、TMA (Thermomechanical Analysis) により測定した値を指し、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、対象物の位相を観測することにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以て、軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、理学電気社製 Thermoflexなどの装置を用いて行うことができる。

10 【0031】本発明で用いることのできる熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、好ましくは、エチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アイオノマー樹脂、石油系樹脂、および特開平6-312583号に記載のインク層バインダー用樹脂等が挙げられる。また、本発明では、上記の熱可塑性樹脂以外に天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソpreneゴム、クロロpreneゴム、ジエン系コポリマー等のエラストマー類；エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、水添ロジン等のロジン誘導体；並びにフェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂等の高分子化合物、ワックス類などを併せて用いることもできる。

20 【0032】請求項8に係る発明では、インク層の質量が、 0.8 g/m^2 以上であることが特徴であり、更に好ましくは $1.2\sim 5.0\text{ g/m}^2$ である。また、請求項7に係る発明では、インク層の膜厚が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特徴であり、好ましくは、 $0.5\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$ である。インク層の質量が 0.8 g 未満では、充分な色再現性を得ることができず、また、インク層の質量が 5.0 g/m^2 以上、あるいは膜厚が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると、インク層の熱容量が大きくなり、充分な熱転写感度が得られないと共に解像力も劣化し好ましくない。

30 【0033】請求項9に係る発明では、インク層の $350\sim 650\text{ nm}$ の範囲における平均透過濃度が 0.8 以下であることが特徴であり、好ましくは $0.2\sim 0.45$ である。インク層の平均透過濃度を本発明の範囲に設定することにより、特色に関して充分な色再現性を得ることができる。

【0034】次に、本発明のレーザー熱転写フィルムで用いることのできる支持体について説明する。

40 【0035】支持体としては、剛性を有し、寸法安定性が良く、平滑性に優れ、画像形成の際の熱に耐えるものならば何でもよく、具体的には、紙、コート紙、合成紙（ポリプロピレン、ポリスチレン、もしくは、それらを紙と貼り合せた複合材料）等の各種紙類、塩化ビニル系

樹脂シート、ABS樹脂シート、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリサルホンフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、シンジオタクチックポリスチレン、延伸ナイロンフィルム、ポリアセートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム等の単層あるいはそれらを2層以上積層した各種プラスチックフィルムないしシート、各種の金属で形成されたフィルムないしシート、各種のセラミックス類で形成されたフィルムないしシート、更には、アルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、樹脂コーティングした紙に金属の薄膜をラミネートまたは蒸着したものが挙げられる。これらの支持体には、寸法安定化、帯電防止等の各種加工を施すこともできる。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。

【0036】さらに、これらの支持体には、公知の表面改質処理を行ってもよい。これらの表面改質処理としては、火焰放射処理、硫酸処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理などが挙げられる。また、インク層や後述の各層が良好に支持体上に塗布されるために前記支持体の上に接着層を設けてもよい。接着層としては、特に制限はなく、公知の構成のものを使用できる。接着層を設ける方法としては、例えば、水系樹脂塗布、溶剤系樹脂塗布、水系ラテックス塗布、ホットメルト塗布などが挙げられる。

【0037】一般的には、支持体作製時に接着層を設けることが、コスト・安定性等の面から有利であり、この点から、例えば、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン/酢酸ビニル樹脂などのラテックスを塗接する方法が好ましいが、特にこれに限定されない。この様な接着層付のベースフィルムが各社から発売されており、本発明においてはこれらを好適に使用することができる。

【0038】レーザー光を転写材料側から照射して画像を形成するのであれば、転写材料の支持体は透明であることが望ましい。重ね合わせの容易さから、転写材料の支持体の厚みは受像シートのそれより薄いことが好ましく、一般には30～150 μm 程度が好ましく、更に好ましくは50～100 μm である。

【0039】バックコート層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ア

ルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、テフロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機硼素化合物、芳香族エステル類、フッ化ポリウレタン、ポリエーテルスルホンなど汎用ポリマーを使用することができる。バックコート層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い、架橋させることは、マット材の粉落ち防止やバックコートの耐傷性の向上に効果がある。また、保存時のブロッキングにも効果が大きい。この架橋手段は、用いる架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つまたは組合せなどを特に限定なく採用することができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバックコート層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。

【0040】バックコート層にはマット材を含有させることが好ましい。バックコート層に好ましく添加されるマット材としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット材としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネートなど縮合ポリマーの微粒子などが挙げられる。バックコート層は0.5～5 g/m^2 程度の付量で設けられることが好ましい。0.5 g/m^2 未満では塗布性が不安定で、マット材の粉落ち等の問題が生じ易い。また、5 g/m^2 を大きく超えて塗布されると好適なマット材の粒径が非常に大きくなり、保存時にバックコートによるインク層面のエンボス化が生じ、特に薄膜のインク層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。マット材は、その数平均粒径が、バックコート層のバインダーのみの膜厚よりも1～20 μm 大きいものが好ましい。マット材の中でも、2 μm 以上の粒径の粒子が1 mg/m^2 以上必要で、好ましくは2～600 mg/m^2 である。これによって特に異物故障が改善される。また、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 σ/r_n (=粒径分布の変動係数)が0.3以下となるような、粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数が0.15以下であることが更に好ましい。

【0041】バックコート層には、シート供給時の搬送ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられ

る。バックコート層に併用できる帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましく用いられる。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバックコート層からの解離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。また、バックコート層には、塗布性や離型性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、フッ素系樹脂等の離型剤などを添加することも可能である。バックコート層は、TMA (Thermomechanical Analysis) により測定した軟化点が70℃以下である場合に特に好ましい。TMA軟化点は、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、対象物の位相を観測することにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、理学電気社製Thermoflexなどの装置を用いて行うことができる。

【0042】本発明のレーザー熱転写フィルムにおいて、支持体と光熱変換層の間には露光時の記録材料と受像材料の密着性を高めるためにクッション層を有するか、もしくはクッション性のある支持体を用いるのが好ましい。クッション層としてはレーザー熱転写フィルム(記録媒体)と受像シート(受像媒体)との密着を増す目的で設けられる。このクッション層は熱軟化性又は弾性を有する層であり、加熱により十分に軟化変形しうるもの、又は低弾性率を有する材料あるいはゴム弾性を有する材料を使用すればよい。また、クッション層はクッション性を有する層であり、ここで言うクッション性を表す指針として、弾性率や針入度を利用することができる。例えば、25℃における弾性率が1~250kg/mm²程度の、あるいは、JIS K2530-1976に規定される針入度が15~500、更に好ましくは30~300程度の層が、色校正用カラーブーフ画像の形成に対して好適なクッション性を示すことが確認されているが、要求される程度は目的とする画像の用途に応じて変わるため、適宜選択することができる。クッション層はTMA軟化点が70℃以下であることが好ましく、より好ましくは60℃以下である。

【0043】クッション層の好ましい特性は必ずしも素材の種類のみで規定できるものではないが、素材自身の特性が好ましいものとしては、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-エチレン-ブテン-スチレン共重合体(SEBS)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、ポリイソブレン樹脂(IR)、スチレン-イソブレン共重合体(SIS)、アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、塩ビ酢ビ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチルゴ

ム、ポリノルボルネン等が挙げられる。これらの中でも、比較的分子量のものがクッション性の要件を満たし易いが、素材との関連で必ずしも限定できない。クッション層は溶剤塗布により設けることができるが、ラテックスやエマルジョンのような水系の分散物の状態で塗布形成することも可能である。この他、水溶性樹脂も使用できる。これらの樹脂は、必要によって単独又は混合して用いることができる。また、上記以外の素材でも、各種添加剤を加えることによりクッション層に好ましい特性が付与できる。このような添加剤としては、ワックス等の低融点物質、可塑剤などが挙げられる。具体的にはフタル酸エステル、アジピン酸エステル、グリコールエステル、脂肪酸エステル、燐酸エステル、塩素化パラフィン等が挙げられる。また、例えば「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」、化学工業社(昭和45年発行)などに記載の各種添加剤を添加することができる。これら添加剤の添加量等は、ベースとなるクッション層素材との組合せで好ましい物性を発現させるのに必要な量を選択すればよく、特に限定されないが一般的に、クッション層素材量の10質量%以下、更に5質量%以下が好ましい。

【0044】クッション層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布法、ホットメルトによる押出しラミネーション法などが適用できる。また、特殊なクッション層として熱軟化性あるいは熱可塑性の樹脂を発泡させたポイド構造の樹脂層を用いることも可能である。クッション層の膜厚は0.5~10μmが好ましく、より好ましくは1~7μmである。

【0045】次に、本発明のレーザー熱転写フィルムにおける光熱変換層について説明する。光熱変換層とは、光熱変換機能を有する層のことである。光熱変換層は、支持体とインク層との間、より好ましくは支持体もしくは易接着層とインク層との間に設けるのが好ましい。

【0046】光熱変換層におけるバインダーとしては、Tgが高く熱伝導率の高い樹脂、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等の一般的な耐熱性樹脂や、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリアセチレン類、ポリフェニレン類、ポリフェニレン・スルフィド類、ポリピロール類、および、これらの誘導体または、これらの混合物からなるポリマー化合物を使用することができる。また、光熱変換層におけるバインダーとしては耐熱性の高い光熱変換層バインダーとして、TGA法による熱分解測定による、窒素気流中、昇温速度10℃/分の条件での質量減少率が50%となる温度が360℃以上

となるバインダーを用いることが好ましい。このようなバインダーとしては、ポリビニルアルコールの一部や、各種エンジニアリングプラスチックの中でもポリアミド酸などが汎用溶剤への溶解性が良く、コーティングに適している。

【0047】また、光熱変換層へ各種の離型剤を含有させることで、光熱変換層とインク層との剥離性を上げ、感度を向上することもできる。離型剤としては、シリコン系の離型剤（ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイルなど）フッ素系の界面活性剤（パーフルオロ燐酸エステル系界面活性剤）、その他、各種界面活性剤等が有効である。光熱変換物質を使用する場合、光源によっても異なるが、光を吸収し効率良く熱に変換する物質がよく、例えば半導体レーザーを光源として使用する場合、近赤外に吸収帯を有する物質が好ましく、近赤外光吸収剤としては、例えば、カーボンブラックやシアニン系、ポリメチン系、アズレニウム系、スクワリウム系、チオピリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系色素等の有機化合物、フタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系の有機金属錯体などが好適に用いられ、具体的には、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-97589号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。光熱変換層の膜厚は、0.05~3 μ mが好ましく、より好ましくは0.1~1.0 μ mである。光熱変換層における光熱転換物質の含有量は、通常、画像記録に用いる光源の波長での吸収が0.3~3.0、更に好ましくは0.7~2.5になるように決めることができる。

【0048】本発明では、インク層の色材種により、光熱変換層の吸収を適宜設定することが好ましい。すなわち、インク層の露光波長における吸収が0.2未満の場合には、光熱変換層の露光波長における吸収は0.4~1.0が好ましく、インク層の露光波長における吸収が0.2以上の場合には光熱変換層の露光波長における吸収0.6~1.2であることが好ましい。この様にインク層の吸収に応じて光熱変換層の吸収を調節することで、レーザー露光熱転写時に生じるレーザー走査ムラを改善する効果がある。

【0049】光熱変換層の吸収は、照射するレーザーのパワーや光熱変換層膜厚、インク層の膜厚・吸収により、上記範囲で適宜選択すればよい。

【0050】光熱変換層としては、この他にも蒸着層を使用することも可能であり、カーボンブラック、特開昭52-20842号に記載の金、銀、アルミニウム、ク

ロム、ニッケル、アンチモン、テルル、ビスマス、セレン等のメタルブラックの蒸着層の他、周期律表のIb、IIb、IIIa、IVb、Va、Vb、VIa、VIb、VIIbおよびVIII族の金属元素、並びにこれらの合金、またはこれらの元素とIa、IIa及びIIIb族の元素との合金、あるいはこれらの混合物の蒸着層が挙げられ、特に望ましい金属にはAl、Bi、Sn、InまたはZnおよびこれらの合金、またはこれらの金属と周期律表のIa、IIaおよびIIIb族の元素との合金、またはこれらの混合物が含まれる。適当な金属酸化物または硫化物には、Al、Bi、Sn、In、Zn、Ti、Cr、Mo、W、Co、Ir、Ni、Pb、Pt、Cu、Ag、Au、ZrまたはTeの化合物、またはこれらの混合物がある。また更に、金属フタロシアニン類、金属ジチオレン類、アントラキノンの蒸着層も挙げられる。蒸着層の膜厚は、500オングストローム以内が好ましい。なお、光熱変換物質はインク層の色材そのものでもよく、また、上記のものに限定されず、様々な物質が使用できる。光熱変換層が支持体下層との接着性に劣る場合は、光照射時あるいは熱転写後に、受像シートから転写材料を剥離する際、膜剥がれを起こし、色濁りを起こすことがあるので、支持体下層との間に接着層を設けることも可能である。

【0051】次いで、本発明で用いることのできる受像フィルムについて説明する。本発明に使用可能な受像フィルムは、記録材料から像様に剥離したインク層を受容して画像を形成するものが挙げられる。通常、受像フィルムは支持体と受像層とを有し、また支持体のみから形成されることもある。受像フィルムは熱により溶融したインク層が転写されるのであるから、適度の耐熱強度を有すると共に、画像が適正に形成されるよう寸法安定性に優れることが望ましい。

【0052】支持体上に形成する受像層は、バインダーと必要に応じて添加される各種添加剤やマッド材からなる。また、場合によってはバインダーのみで形成される。受像性の良い受像層用バインダーとしては、ポリ酢酸ビニルエマルジョン系接着剤、クロロブレン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤等の接着剤、天然ゴム、クロロブレンゴム系、ブチルゴム系、ポリアクリル酸エステル系、ニトリルゴム系、ポリサルファイド系、シリコンゴム系、ロジン系、塩化ビニル系、石油系樹脂及びアイオノマー樹脂などの粘着材、再生ゴム、SBR、ポリイソブレン、ポリビニルエーテル等を挙げることができる。

【0053】また、受像層上に形成された画像を、更に加熱及び/または加圧により他の被記録媒体に再転写する場合は、受像層として極性の比較的小さい（SP値の小さい）樹脂が特に好ましい。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-塩化ビニル共重合体、ポリブタジエン樹脂、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニ

ル系樹脂、各種変性オレフィンなどである。

【0054】受像層の膜厚は通常、1～10 μ mであるが、クッション層を受像層として用いる場合はこの限りではない。クッション層としては記録材料で記載したクッション層が利用できる。

【0055】受像フィルムの支持体としては、記録材料で説明したものと同様のものが使用できるが、厚みは30～200 μ mが好ましく、更に好ましくは50～125 μ mである。

【0056】その他、必要に応じて受像層と支持体の間、より好ましくは受像層とクッション層の間に剥離層、受像層と反対側の支持体表面にバックコート層、帯電防止層などを設けることができる。

【0057】本発明のレーザー熱転写記録方法は、インク層の転写は溶融型転写、アブレーションによる転写、昇華型転写のいずれでもよく、レーザービームを熱に変換しその熱エネルギーを利用してインク層を受像シートに転写し、受像シート上に画像を形成する方法である。中でも溶融、アブレーション型は、印刷に類似した色相の画像を作成するという点で好ましい。

【0058】更に詳述すると、本発明のレーザー熱転写記録方法は、ロール巻きされた受像シートおよびインクシートを繰出部から順次繰出し、繰り出された受像シートおよびインクシートを順に露光ドラムに巻設して減圧密着により保持し、インクシートの裏面から画像データに応じてレーザービームを照射し、インクシートにてレーザービームを吸収し熱に変換し、変換した熱によりインクシートより受像シートに画像を転写形成する方法である。

【0059】レーザー熱転写に用いる赤外レーザー光源としては、半導体レーザー、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー、ヘリウムネオンレーザーなどが挙げられる。半導体レーザーの中では、光学効率を大幅に低下させることなく焦点において1/e²、直径が数 μ m～数十 μ mに絞り込み易いものとして、所謂シングルモードレーザーダイオードを用いることが好ましい。レーザー以外*

〈光熱変換層塗布液1〉

ポリビニルアルコール (RS-110 クラレ社製)	3.6部
カーボンブラック水分散物 (CAB-O-JET300 CABOT社製)	2.1部
ホウ酸	0.24部
フッ素界面活性剤 (FT-251 ネオス社製)	0.06部
水	75.2部
イソプロピルアルコール	18.8部

〔インク層1の形成〕更に、上記光熱変換層1の上に、下記インク層塗布液1をワイヤーバーにより塗布、乾燥して、乾燥質量2.0g/m²のインク層1を形成し、熱転写フィルム1を作製した。作製した熱転写フィルム1は、外径7.62cm (3インチ) の紙管にインク層※

白色顔料 (酸化チタン 比重4.1)

*の光源としては、発光ダイオード (LED) が挙げられる。本発明においては、マルチチャンネルのレーザー光源を用いるが、複数の発光素子を集積したアレイとして使用し易いものは、LED及び半導体レーザーである。

【0060】本発明のレーザー熱転写フィルムを用いる画像記録においては、レーザー熱転写フィルムの吸収が最も大きくなるように設定した色を有するレーザー熱転写フィルムを最初に画像記録することが好ましい。レーザー熱転写記録では熱転写フィルムと受像フィルムとを密着 (例えば減圧密着) させて像様にレーザー露光を行うが、吸収が大きいとレーザー露光時のガス (アブレーションの有無に関わらず発生) の発生量が増大するため、転写性が劣化しやすい。単色画像を繰り返し記録して複数色を重ね合わせる場合には、ガスの発生量の多い色から転写する方が、露光時の密着性、2色目以降の感度を安定化させるためにも好ましい。

【0061】レーザーの走査方法としては、円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。複数の発光素子を同時に使用する、マルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。

【0062】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、実施例中に記載の「部」は有効固体分の「質量部」で表す。

【0063】実施例1

《熱転写フィルムの作製》

(熱転写フィルム1の作製)

〔光熱変換層1の形成〕厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム (デュボン社製 705) に、下記の光熱変換層塗布液1をワイヤーバーにより塗布、乾燥して、波長830nmにおける透過吸収濃度が0.8の光熱変換層1を形成した。この光熱変換層1の乾燥質量は、0.67g/m²であった。

【0064】

※面が内巻きとなるように巻き取った。

【0065】〈インク層塗布液1〉顔料分散液1を、以下の構成により調製した。

【0066】

60.0部

15

分散剤A (ICI社製 ソルスパース5000)
 分散剤B (ICI社製 ソルスパース24000)
 メチルエチルケトン

16

1.0部
 5.0部
 34.0部

次いで、上記調製した顔料分散液1を用いて、インク層
 塗布液1を調製した。 *

顔料分散液1 125部
 スチレン樹脂 (ハイマーST-95、軟化点95℃、 $T_g = 42^\circ\text{C}$
 三洋化成工業社製) 12.3部
 PMMA樹脂 (ダイナールBR85、軟化点195℃、 $T_g = 105^\circ\text{C}$
 三菱レーヨン社製) 5.0部
 フッ素系界面活性剤 (メガファックF178K DIC社製) 0.2部
 メチルエチルケトン 224部
 シクロヘキサノノン 630部

上記調製したインク層塗布液1に含まれる顔料の平均分散粒径は、250nmであった。また、形成したインク層1に対する顔料の含有率は75.0質量%、軟化点140℃以下の熱可塑性樹脂の含有率は12.3質量%、軟化点が150℃以上の熱可塑性樹脂の含有率は5.0質量%であった。また、インク層1の透過濃度 (マクベスTD904濃度計で測定したイエロー濃度) は0.2209であった。

※

白色顔料 (酸化チタン 比重4.1) 60.0部
 分散剤A (ICI社製 ソルスパース5000) 1.0部
 分散剤B (ICI社製 ソルスパース24000) 5.0部
 メチルエチルケトン 34.0部

次いで、上記調製した顔料分散液2を用いて、インク層
 塗布液2を調製した。 ★

顔料分散液2 94.8部
 スチレン樹脂 (ハイマーST-95、軟化点95℃、 $T_g = 42^\circ\text{C}$
 三洋化成工業社製) 32.2部
 PMMA樹脂 (ダイナールBR85、軟化点195℃、 $T_g = 105^\circ\text{C}$
 三菱レーヨン社製) 5.0部
 フッ素系界面活性剤 (メガファックF178K DIC社製) 0.2部
 メチルエチルケトン 238部
 シクロヘキサノノン 630部

上記調製したインク層塗布液2に含まれる顔料の平均分散粒径は、250nmであった。また、形成したインク層2に対する顔料の含有率は56.9質量%、軟化点140℃以下の熱可塑性樹脂の含有率は32.2質量%、軟化点が150℃以上の熱可塑性樹脂の含有率は5.0質量%であった。また、インク層2の透過濃度 (マクベスTD904濃度計で測定したイエロー濃度) は0.27であった。

☆

白色顔料 (酸化チタン 比重4.1) 60.0部
 分散剤A (ICI社製 ソルスパース5000) 1.0部
 分散剤B (ICI社製 ソルスパース24000) 5.0部
 メチルエチルケトン 34.0部

次いで、上記調製した顔料分散液3を用いて、インク層
 塗布液3を調製した。 ◆

顔料分散液3 94.8部

※【0068】 (熱転写フィルム2の作製) 上記作製した熱転写フィルム1において、インク層塗布液1に代えて下記インク層塗布液2を用いた以外は同様にして、熱転写フィルム2を作製した。

【0069】 〈インク層塗布液2〉 顔料分散液2を、以下の構成により調製した。

【0070】

☆【0072】 (熱転写フィルム3の作製) 上記作製した熱転写フィルム1において、インク層塗布液1に代えて下記インク層塗布液3を用いた以外は同様にして、熱転写フィルム3を作製した。

【0073】 〈インク層塗布液3〉 顔料分散液3を、以下の構成により調製した。

【0074】

◆【0075】

17

スチレン樹脂 (ハイマーST-95、軟化点95℃、T_g=42℃

三洋化成工業社製)

PMMA樹脂 (ダイナールBR102、軟化点169℃、T_g=20℃

三菱レーヨン社製)

フッ素系界面活性剤 (メガファックF178K DIC社製)

メチルエチルケトン

シクロヘキサノン

18

27.2部

10.0部

0.2部

252部

630部

上記調製したインク層塗布液3に含まれる顔料の平均分散粒径は、250nmであった。また、形成したインク層3に対する顔料の含有率は56.9質量%、軟化点140℃以下の熱可塑性樹脂の含有率は27.2質量%、軟化点が150℃以上の熱可塑性樹脂の含有率は10.0質量%であった。また、インク層3の透過濃度(マクベスTD904濃度計で測定したイエロー濃度)は0.27であった。

*【0076】(熱転写フィルム4の作製) 上記作製した熱転写フィルム1において、インク層塗布液1に代えて下記インク層塗布液4を用いた以外は同様にして、熱転写フィルム4を作製した。

【0077】〈インク層塗布液4〉顔料分散液4を、以下の構成により調製した。

【0078】

*

白色顔料 (酸化チタン 比重4.1)

60.0部

分散剤A (ICI社製 ソルスパース5000)

1.0部

分散剤B (ICI社製 ソルスパース24000)

5.0部

メチルエチルケトン

34.0部

次いで、上記調製した顔料分散液4を用いて、インク層塗布液4を調製した。

※

顔料分散液4

79.4部

スチレン樹脂 (ハイマーST-95、軟化点95℃、T_g=42℃

三洋化成工業社製)

42.4部

PMMA樹脂 (ダイナールBR85、軟化点195℃、T_g=105℃

三菱レーヨン社製)

5.0部

フッ素系界面活性剤 (メガファックF178K DIC社製)

0.2部

メチルエチルケトン

243部

シクロヘキサノン

630部

上記調製したインク層塗布液4に含まれる顔料の平均分散粒径は、250nmであった。また、形成したインク層4に対する顔料の含有率は47.6質量%、軟化点140℃以下の熱可塑性樹脂の含有率は42.2質量%、軟化点が150℃以上の熱可塑性樹脂の含有率は5.0質量%であった。また、インク層4の透過濃度(マクベスTD904濃度計で測定したイエロー濃度)は0.26であった。

【0080】(熱転写フィルム5の作製) 上記熱転写フィルム1の作製において、インク層1に用いた顔料分散液1の添加量を調整し、白色顔料の含有率を19.0質量%に変更したインク層塗布液5を用いた以外は同様にして、熱転写フィルム5を作製した。

【0081】(熱転写フィルム6の作製) 上記熱転写フィルム1の作製において、インク層1に用いたスチレン樹脂の含有率を6.75質量%、PMMA樹脂の含有率を2.70質量%に変更したインク層塗布液6を用いた以外は同様にして、熱転写フィルム6を作製した。

【0082】《各特性評価》

(インク層の平均透過率及びL*値の測定) 上記調製したインク層塗布液1~6を、厚み25μmのポリエチレ

ンテフタレートフィルム上に、乾燥質量として2.0g/m²となるよう塗布し、この各試料を分光光度計を用いて、350~650nmの範囲について吸収スペクトルを測定し、その波長領域における平均透過率を測定した。なお、分光光度計としては、日立社製のHITACHI U-3000/3300型自己分光光度型を用いた。

【0083】次いで上記作製したPET上に塗布した各試料について、塗布面のL*値を測定した。測定に際しては、下地にブラック濃度(GRETAG D196)2.74を示す黒地を用い、測定装置としては、GRETAG SPM100-II(D50、2°視野標準)を用いた。

【0084】(画像性能評価) 上記作製した熱転写フィルム1~6を用いて、画像性能評価を行った。

【0085】露光機は、コニカ社製のEV-laser-prooferを、受像フィルムはコニカ社製 カラーデジションCD-2Rを用いた。

【0086】露光条件は、露光面パワーが100mW/cm²、回転数を460~680rpmにて行った。この時の露光面パワーは3.2Wとした。露光後、三菱社製

の特製アート紙へEV-laminaterによって転写し、評価用画像を作製した。得られた各画像について、ベタ画像品質及び細線再現について評価した。ベタ画像品質は、画像抜けが無く隠蔽性に優れ、かつ白色印刷物に質感が類似していると判断されるものを○とし、画像抜け、隠蔽性に劣り、かつ白色印刷物とは質感が明らかに異なるものを×と評価した。なお、ベタ濃度が一定となる回転数は、460～620rpmであった。細線再現性は、コニカ社製のEV-Laser-proof*

*ferを用いて、2000dpiのライン&スペースが再現されているものを○、再現されていないものを×として評価した。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm(1インチ)当たりのドット数を表す。

【0087】以上により得られた評価結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

熱転写フィルム番号	インク層の特性値				細線再現性	ベタ画像品質	備 考
	熱可塑性樹脂含有率 (%)	顔料含有率 (%)	平均透過率 (T%)	＊値			
1	17.3	75	53	75	○	○	本発明
2	37.2	56.9	56	74	○	○	本発明
3	37.2	56.9	56	74	○	○	本発明
4	47.2	47.6	59	73	○	○	本発明
5	79	19	72	51	○	×	比較例
6	9.45	82.5	52	77	×	○	比較例

【0089】表1より明らかなように、本発明の熱転写フィルム1～4は、比較試料に対し細線再現性及びベタ画像品質に優れ、すなわち、得られた画像品質は、画像抜けの発生が無く、隠蔽性に優れ、かつ白色印刷物と非常に質感が似ているものであった。

【0090】

【発明の効果】本発明により、有機顔料では再現出来ない特色を、印刷同等の質感で再現することのできる高画質なレーザー熱転写フィルムを提供することができた。